TCVN **T I Ê U C H U Ẩ N V I Ệ T N A M**

TCVN 6636 - 1 : 2000
ISO 9963 - 1 : 1994

CHẤT LƯỢNG NƯỚC – XÁC ĐỊNH ĐỘ KIỀM – PHẦN 1: XÁC ĐỊNH ĐỘ KIỀM TỔNG SỐ VÀ ĐỘ KIỀM COMPOSIT

Water quality – Determination of alkalinity –

Part 1: Determination of total and composite alkalinity

HÀ NỘI -2000

Lời nói đầu

TCVN 6636 - 1 : 2000 hoàn toàn tương đương với ISO 9963 - 1 : 1994.

TCVN 6636 -1 : 2000 do Ban Kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC 147 Chất lượng nước biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học, Công nghệ và Môi trường ban hành

Chất lượng nước – Xác định độ kiềm –
Phần 1: Xác định độ kiềm tổng số và độ kiềm composit

Water quality – Determination of alkalinity –

Part 1: Determination of total and composite alkalinity

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này qui định phương pháp chuẩn độ xác định độ kiềm. Tiêu chuẩn này áp dụng để phân tích nước tự nhiên, nước đã xử lý và nước thải và có thể dùng trực tiếp cho các loại nước có nồng độ kiềm tới 20 mmol/l. Đối với những mẫu nước có độ kiềm cao hơn thì dùng lượng mẫu ít hơn để phân tích. Giới hạn dưới là 0,4 mmol/l. Chất lơ lửng dưới dạng cacbonat có thể cản trở việc phân tích. Cản trở này có thể giảm bớt bằng cách lọc trước khi chuẩn độ.

Xác định điểm cuối bằng pH mét ít bị ảnh hưởng hơn là dùng chỉ thị màu.

2 Tiêu chuẩn trích dẫn

ISO 385-1:1984 Dụng cụ thủy tinh trong phòng thí nghiệm - Burét - Phần 1 Những yêu cầu chung.

TCVN 4851: 1989 (ISO 3696:1987) Nước dùng trong phòng thí nghiệm - Yêu cầu kỹ thuật và các phương pháp thử.

ISO 5667:1980 Chất lượng nước - Lấy mẫu - Phần 1: Hướng dẫn lập chương trình lấy mẫu.

TCVN 5992: 1995 (ISO 5667-2:1991) Chất lượng nước - Lấy mẫu - Hướng dẫn kĩ thuật lấy mẫu.

TCVN 5981: 1995 (ISO 6107-2:1989) Chất lượng nước - Thuật ngữ - Phần 2.

IEC 746-2:1982: Biểu diễn kết quả của phân tích điện hóa - Phần 2: Giá trị pH.

3 Định nghĩa

Trong tiêu chuẩn này, những định nghĩa sau đây được áp dụng:

3.1 Độ kiềm (A): Dung lượng của môi trường nước phản ứng với ion hidro [TCVN 5981: 1995 (ISO 6107-2)].

3.2 Độ kiềm ở điểm cuối theo metyl đỏ (metyl da cam): phép đo qui ước độ kiềm tổng số (A_T) của nước bằng chuẩn độ đến điểm cuối chỉ thị metyl đỏ (metyl da cam) (pH 4,5) để đánh giá nồng độ hydro cacbonat, cacbonat và hydoxit trong nước.

3.3 Độ kiềm theo phenolphtalein; độ kiềm composit (A_p): Chuẩn độ theo phenolphtalein (pH8,3) cho biết phần của độ kiềm tạo nên bởi hydroxit và một nửa hàm lượng cacbonat trong nước [TCVN 5981: 1995 (ISO 6107-2)].

Chú thích 1 – Độ kiềm của nước trước hết phụ thuộc vào nồng độ hidrro cacbonat, cacbonat và hydroxit. Những chất đệm khác (X) như amoniac, borat, phosphat, silicat và các amion hữu cơ có thể được xác định.

$$A_p \approx c(CO_3^{2-}) - c(CO_2\ n\text{–}c) + c(OH^-) - c(H^+) + c(X)$$

$$A_T \approx 2c(CO_3^{2-}) + c(HCO_3^-) + c(OH^-) - c(H^+) + c(X)$$

Do định nghĩa, độ kiềm composit là bằng không với những nước có độ pH nhỏ hơn hoặc bằng 8,3.

4 Nguyên tắc

Mẫu nước được chuẩn độ bằng dung dịch axit tiêu chuẩn đến pH 8,3 và 4,5. Những điểm cuối này, được xác định bằng mắt hoặc đo thế, là các điểm tương đương của sự xác định ba thành phần chính: hydro cacbonat, cacbonat và hydroxit. Điểm cuối pH 8,3 là gần kề với nồng độ cacbonat và cacbon dioxit và thể hiện sự chuẩn độ toàn bộ hydroxit và một nửa cacbonat. Điểm cuối pH 4,5 là gần kề với điểm tương đương của ion hydro và hydro cacbonat và cho phép xác định độ kiềm tổng số của mẫu.

Chú thích 2 - Điểm tương đương phụ thuộc vào lực ion của dung dịch cũng như nồng độ cacbon vô cơ tổng số và có thể không luôn luôn trùng với điểm cuối được chọn.

Metyl da cam và metyl đỏ thường được dùng làm chất chỉ thị để xác định độ kiềm tổng số, trong thực tế việc dùng những hệ chỉ thị khác cho kết quả hơi sai khác khi chuẩn độ độ kiềm. Để xác định độ kiềm theo tiêu chuẩn này, sử dụng dung dịch chỉ thị bromocresol xanh - metyl đỏ như ở 5.6 .

5 Thuốc thử

Chỉ dùng các thuốc thử tinh khiết phân tích.

Có thể dùng những dung dịch mua ngoài thị trường.

5.1 Nước, độ 2 phù hợp với TCVN 4851: 1989 (ISO 3696), không chứa tạp chất axit hoặc kiềm, có độ dẫn điện nhỏ hơn 0,1 mS/m.

5.2 Natri cacbonat, dung dịch tiêu chuẩn, $c(Na_2CO_3) \approx 0,025$ mol/l.

Sấy khô 3 g đến 5 g natri cacbonat (Na_2CO_3) ở 250 °C ± 10 °C trong 4 h. Để nguội trong bình hút ẩm. Hòa tan 2,65 g ± 0,20 g (m, cân chính xác đến 0,001 g) bằng nước trong bình định mức và làm đầy đến 1000 ml.

Dung dịch này bền ít nhất 1 tháng nếu giữ ở 4 °C đến 8 °C.

5.3 Axit clohydric, $c(HCl) \approx 0,10$ mol/l.

Pha loãng 8,6 ml ± 0,1 ml axit clohidric (1,16 g/ml) đến 1000 ml bằng nước. Định chuẩn dung dịch bằng đo thế (5.3.1) hoặc phát hiện điểm cuối bằng mắt (5.3.2).

5.3.1 Phát hiện bằng đo thế

Dùng pipet hút 25,0 ± 0,1 ml (V_1) dung dịch natri cacbonat Na_2CO_3 (5.2) vào bình chuẩn độ và thêm 75 ml ± 5 ml nước (5.1). Đặt bình lên máy khuấy từ và cho con khuấy từ bọc nhựa cùng các điện cực đã nối trước vào pH mét đã hiệu chuẩn. Cho chạy máy khuấy từ ở mức vừa phải. Chuẩn độ bằng axit clohydric 0,10 mol/l (5.3) đến khi kim chỉ pH 4,5 ± 0,05. Ghi thể tích V_2, tính bằng mililit, của axit đã tiêu tốn.

5.3.2 Phát hiện điểm cuối bằng mắt

Dùng pipet hút 25,0 ml ± 0,1 ml (V_1) của khoảng 0,025 mol/l dung dịch natri cacbonat Na_2CO_3 (5.2) vào bình nón 250 ml, thêm 75 ml ± 5ml nước và 0,1 ml ± 0,02 ml bromocresol xanh-metyl đỏ (5.6). Chuẩn độ bằng axit clohydric 0,10 mol/l (5.3) đến mất mầu xanh. Ghi thể tích V_2, tính bằng mililit, axit đã tiêu tốn.

5.3.3 Xác định trắng

Dùng 100 ml ± 5 ml nước để xác định trắng theo qui trình thích hợp (5.3.1 hoặc 5.3.2) và ghi thể tích V_3 tính bằng mililit, axit tiêu tốn.

5.3.4 Tính nồng độ thực tế của axit clohydric

$$c(\mathrm{HCl},1) \approx \frac{mV_1}{53{,}00(V_2 - V_3)}$$

trong đó

c(HCl,1) là nồng độ thực tế của axit clohydric (5.3), thông thường là 0,10 mol/l, tính bằng mol trên lit;

m là lượng Na_2CO_3 đã lấy để chuẩn bị dung dịch tiêu chuẩn, tính bằng gam;

V_1 là thể tích của dung dịch tiêu chuẩn Na_2CO_3 (5.2) lấy để chuẩn độ (thường là 25 ml) tính bằng mililit;

V_2 là thể tích của dung dịch axit clohydric (5.3) đã dùng để chuẩn độ dung dịch Na_2CO_3 tiêu chuẩn (5.2), tính bằng mililit;

V_3 là thể tích của dung dịch axit clohydric (5.3) đã dùng để chuẩn độ mẫu trắng, tính bằng mililit.

Hiệu chuẩn dung dịch ít nhất hàng tuần.

5.4 Axit clohydric, c(HCl) ≈ 0,02 mol/l

Dùng pipet hút 100 ml ± 1 ml dung dịch axit clohydric (5.3) cho vào bình định mức loại 500 ml, thêm nước đến vạch và lắc đều. Chuẩn bị ngay khi dùng.

Tính nồng độ như sau:

$$c(\mathrm{HCl},2) = 0{,}2 \times c(\mathrm{HCl},1)$$

trong đó

c(HCl,1) là nồng độ thực tế của dung dịch axit clohydric 0,10 mol/l (5.3) tính bằng mol trên lit;

c(HCl,2) là nồng độ thực tế của dung dịch axit clohydric 0,02 mol/l (5.4), tính bằng mol trên lit..

5.5 Dung dịch chỉ thị phenolphtalein

Hòa tan 1,0 g ± 0,1 g chỉ thị phenolphtalein trong 100 ml ± 2 ml etanol [> 90% (V/V) etanol] và pha loãng bằng nước đến 200 ml ± 4 ml. Trộn đều.

5.6 Dung dịch bromocresol xanh-metyl đỏ

Hòa tan 0,200 g ± 0,005 g bromocresol xanh và 0,015 g ± 0,002 g metyl đỏ trong 100 ml ± 4 ml etanol [> 90% (*V*/*V*) etanol]. Giữ trong bình thủy tinh màu nâu.

5.7 Dung dịch natri thiosunfat, $c(Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O) \approx 0,1$ mol/l.

Hòa tan 2,5 g ± 0,2 g natri thiosunfat ngậm năm phân tử nước ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) trong 100 ml ± 5 ml nước. Giữ trong bình nâu và để trong tủ lạnh được 6 tháng.

6 Thiết bị, dụng cụ

Những thiết bị trong phòng thí nghiệm và cần dùng những dụng cụ sau:

6.1 Máy khuấy từ, có con khuấy bọc plastic.

6.2 pH-mét, có điện cực thích hợp đo được ± 0,005 đơn vị pH trên khoảng 4 đến 10, một bình chuẩn độ được thiết kế sao cho tiếp xúc với không khí là tối thiểu. Thiết bị được hiệu chuẩn (dùng các dung dịch đệm có giá trị pH là 4, 7 và 9) và dùng theo tiêu chuẩn IEC 746-2.

6.3 Buret chính xác, dung tích 10 ml, chia đến 0,02 ml và đáp ứng yêu cầu của tiêu chuẩn ISO 385-1.

7 Lấy mẫu và xử lý mẫu

Lấy mẫu vào bình polyetylen hoặc thủy tinh bosilicat với thể tích ít nhất là 100 ml. Lấy thật đầy bình và đậy nút sao cho không còn không khí ở trong bình. Tốt nhất là phân tích ngay sau khi lấy mẫu. Nếu không thể được thì giữ mẫu ở nơi lạnh để tránh nitrat hóa hoặc có váng. Nhiều loại mẫu ít bị ảnh hưởng trong quá trình lưu giữ. Thử mọi hiệu ứng lưu giữ đối với các loại mẫu (xem ISO 5667-1 và TCVN 5992: 1995 (ISO 5667-2)).

8 Cách tiến hành

Mẫu đục hoặc có màu thì phân tích bằng điện thế.

8.1 Phương pháp điện thế

Hiệu chuẩn pH-mét theo 6.2.

Chú thích 3 – Chuẩn độ điện thế không bị ảnh hưởng bởi các chất oxy hoá mặc dầu khi có các chất hữu cơ thì khó phát hiện điểm cuối. Xà phòng, dầu mỡ ... có thể bao phủ điện cực thủy tinh và làm phép đo bị chậm. Cần đo chậm để điện cực đạt cân bằng, và điện cực cần được làm sạch thường xuyên.

8.1.1 Xác định độ kiềm composit bằng chuẩn độ đến pH 8,3 (độ kiềm phenolphtalein)

Chú thích 4 – Sự hấp thu cacbon dioxit CO_2 từ không khí trong khi chuẩn độ có thể làm thấp kết quả.

Dùng pipet hút 100 ml $\pm$ 1 ml mẫu (thể tích V_4) vào bình chuẩn độ. Đặt bình lên máy khuấy từ, cho con khuấy và nhúng các điện cực vào dung dịch. Cho chạy máy khuấy ở tốc độ vừa phải. Đo pH của mẫu và nếu thấy nhỏ hơn hoặc bằng 8,3 thì ghi độ kiềm composit là không. Nếu độ kiềm là trong khoảng 4mmol/l đến 20 mmol/l thì chuẩn độ bằng axit clohydric 0,1 mol/l (5.3). Nếu độ kiềm nằm ở khoảng 0,4 mmol/l đến 4 mmol/l thì dùng axit clohydric 0,02 mol/l (5.4). Chuẩn độ và ghi thể tích V_5, tính bằng mililit, của axit tiêu tốn.

Giữ dung dịch để dùng xác định độ kiềm tổng số.

8.1.2 Xác định độ kiềm tổng số

Tiếp tục chuẩn độ bằng dung dịch axit clohydric thích hợp cho đến giá trị pH 4,5 $\pm$ 0,05 (ở gần pH 4,5 chuẩn độ từng giọt và để ít nhất 30 s để điện cực đạt cân bằng với dung dịch). Ghi tổng thể tích V_6, tính bằng mililit, axit đã dùng.

8.2 Phương pháp bằng mắt

Chú thích 5 – Loại hết vết clo tự do bằng cách thêm 0,1 ml dung dịch natri thiosunfat $Na_2S_2O_3$ (5.7) vào 200 ml mẫu. Cách này loại được 1,8 mg/l clo.

8.2.1 Xác định độ kiềm composit bằng cách chuẩn độ đến pH 8,3 (độ kiềm phenolphtalein)

Chú thích 6 – Trong khi chuẩn độ độ kiềm composit, sự hấp thu cacbon dioxit CO_2 từ không khí có thể làm kết quả thấp đi.

Dùng pipet hút 100 ml $\pm$ 1 ml mẫu (thể tích V_4) cho vào bình nón 250 ml, thêm 0,1 ml $\pm$ 0,02 ml chỉ thị phenolphtalein (5.5). Nếu màu hồng không xuất hiện thì độ kiềm composit đến pH 8,3 bằng không. Chuẩn độ mẫu có màu hồng bằng axit đến khi màu hồng biến mất. Nếu độ kiềm là trong khoảng 4 mmol/l đến 20 mmol/l thì dùng axit clohydric 0,1 mol/l (5.3). Nếu độ kiềm nằm trong khoảng 0,4 mmol/l đến 4 mmol/l thì dùng axit clohydric 0,02 mol/l (5.4). Ghi thể tích V_5, tính bằng mililit axit tiêu tốn.

Giữ dung dịch để xác định độ kiềm tổng số.

8.2.2 Xác định độ kiềm tổng số

Thêm 0,1 ml ± 0,02 ml chỉ thị bromocresol xanh-metyl đỏ (5.6) vào dung dịch vừa xác định độ kiềm composit pH 8,3 (xem 8.2.1). Tiếp tục chuẩn độ bằng dung dịch axit clohydric thích hợp đến khi màu chuyển từ xanh nhạt thành xám. Ghi số tổng thể tích V_6, tính bằng mililit, của axit đã tiêu tốn.

9 Biểu thị kết quả

9.1 Tính toán

9.1.1 Độ kiềm composit chuẩn độ đến pH 8,3 (độ kiềm phenolphtalein)

$$A_p = \frac{c(\mathrm{HCl}) \times V_5 \times 1000}{V_4}$$

trong đó

A_p là thể tích phản ứng với ion hydro của độ kiềm composit chuẩn độ đến pH 8,3, tính bằng milimol trên lit;

c(HCl) là nồng độ axit clohidric thực tế, tính bằng mol trên lit, (5.3 hoặc 5.4);

V_4 là thể tích phần mẫu thử, (thường là 100 ml) tính bằng mililit;

V_5 là thể tích axit clohydric (5.3 hoặc 5.4) đã tiêu tốn để đạt pH 8,3, tính bằng mililit.

9.1.2 Độ kiềm tổng số

$$A_T = \frac{c(\mathrm{HCl}) \times V_6 \times 1000}{V_4}$$

trong đó

A_T là thể tích phản ứng với ion hidro của độ kiềm tổng số chuẩn độ đến pH 4,5, tính bằng milimol trên lit;

c(HCl) là nồng độ dung dịch axit clohidric (5.3 hoặc 5.4) đã dùng, tính bằng mol trên lit;

V_4 là thể tích phần mẫu thử, tính bằng mililit (thường là 100 ml);

V_6 là thể tích của dung dịch axit clohidric (5.3 hoặc 5.4) đã tiêu tốn để đạt pH 4,5, tính bằng mililit.

10 Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả gồm các thông tin sau:

a) trích dẫn tiêu chuẩn này;

b) nhận dạng mẫu;

c) kết quả tính bằng milimol (H^+) trên lit;

d) chi tiết về những điểm khác với tiêu chuẩn này và mọi tình huống có thể ảnh hưởng đến kết quả.

Phụ lục A

(tham khảo)

Thông tin về hệ số chuyển độ kiềm thành đơn vị khác

Độ kiềm có thể được biểu thị theo các đơn vị khác nhau. Hệ số chuyển từ milimol trên lit được cho trong bảng A.1.

Bảng A.1

Các đơn vị khác nhau để biểu thị kết quả	Hệ số chuyển
mmol/l $CaCO_3$	0,50
mg/l $CaCO_3$	50
mg/l HCO_3^-	61
Phần/100 000	5,0
Độ Anh (= 1 độ Clark)	3,50
Độ Đức	2,80
Độ Pháp	5,0
Độ Mỹ	2,90